

## FLUORESCENT SCREEN

Patent Application number: JP61-283681  
Publication date: 1986-12-13  
Inventor: SCHUTTEN EVERT DIEKS; VERLIJS DONK, JOHANNES GODEFRIDU  
Applicant: PHILIPS NV  
Classification:  
- international: C09K11/59; C09K11/64; H01J61/44  
- european: C09K11/475D  
Application number: JP19860125948 19860602  
Priority number(s): NL19850001599 19850604

Abstract not available for JP61-283681

Abstract of corresponding document: US4716335

A luminescent screen provided with a terbium-activated silicate having a cuspidine crystal structure according to the formula  $Y_{4-x-z-p}Ca_xMz_{II}Tb_pSi_2-yAl_yO_{7+x+z+yN_2-x-z-y}$ . In this formula MII is at least one of the elements Mg, Sr and Ba. The yttrium can be replaced up to at most 50 mol. % by Gd and/or La. It further holds that:  $0 \leq x \leq 1.9$   $0 \leq z \leq 1.0$   $0 \leq y \leq 1.9$   $x+z+y \leq 1.9$   $0.05 \leq p \leq 1.5$ .

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-283681

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)12月13日  
 C 09 K 11/59 CPR 7215-4H  
 11/64 CQE 7215-4H  
 // H 01 J 61/44 L-6722-5C 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 けい光スクリーン

⑯ 特 願 昭61-125948

⑰ 出 願 昭61(1986)6月2日

優先権主張 ⑱ 1985年6月4日 ⑲ オランダ(NL) ⑳ 8501599

㉑ 発 明 者 エヴァート・デイーク オランダ国 ローゼンダール ツヴァーンホフ ストラート  
 ス・シユツテン 2  
 ㉒ 発 明 者 ヨハネス・ホデフリド オランダ国 5621 ベーアー アインドーフエン フルー  
 ウス・フェルリエイス ネヴァウツウエツハ1  
 ドンク  
 ㉓ 出 願 人 エヌ・ペー・フィリツ オランダ国 5621 ベーアー アインドーフエン フルーネ  
 プス・フルーイランベ ヴアウツウエツハ1  
 ンフアブリケン  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 けい光スクリーン

2. 特許請求の範囲

1. 支持体上に施され且つカスピダイン結晶構造を有するテルビウム付活けい光珪酸塩より成るけい光層をそなえたけい光スクリーンにおいて、珪酸塩は構造式

$$Y_{4-x-z-y}Ca_xMg_zTb_ySi_2O_{7-x-y-z}N_2-x-z-y$$

に相当し、この場合Mは元素Mg、SrおよびBaの少なくとも1つを表わし、イットリウムは元素GdおよびLaの少なくとも1つで最大50モル%まで置換されることができ、また

$$0 \leq x \leq 1.9$$

$$0 \leq z \leq 1.0$$

$$0 \leq y \leq 1.9$$

$$x + z + y \leq 1.9$$

$$0.05 \leq p \leq 1.5$$

であることを特徴とするけい光スクリーン。

2. 珪酸塩は構造式



場合  $0.5 \leq x \leq 1.5$  である特許請求の範囲第1項記載のけい光スクリーン。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、支持体上に施され且つカスピダイン(caspidine)結晶構造を有するテルビウム付活けい光珪酸塩より成るけい光層をそなえたけい光スクリーンに関するものである。

「フィリップス・リサーチ・リポート (Philips Res. Repts.) 1967 年、22、第481～504 頁の記載から、その基本格子が構造式  $Y_2Ca_2Si_2O_7$  に相当するテルビウム付活けい光珪酸塩は知られている。この珪酸塩ならびにやはりテルビウム付活けい光珪酸塩ならびにやはりテルビウム付活けい光珪酸塩 (isomorphous compound)  $Y_2Al_2O_7$  も鉱物カスピダイン ( $Ca_4Si_2O_7F_2$ )

の単斜晶系結晶構造を有する。更に  $Y_2SiO_5$  および  $Y_2Si_2O_7$  のタイプの基本格子を有するテルビウム付活けい光珪酸塩も例えば米国特許明細書第3523091号および3758413号より知られている。

テルビウム元素は、多くの結晶格子に極めて効率のよいけい光を生じ、固有の緑色  $Tb^{3+}$  放射線が

放射されるので、屢々用いられるけい光材料用付活剤である。けれども、紫外線による励起に際しては、けい光材料をその材料の励起スペクトルの極大またはこの極大に極めて近い波長の放射線で励起することが効率的なけい光を得る1つの条件である。このような材料の重要な用途は、低圧水銀蒸気放電ランプに見出される。この種のランプでは、約254nmの波長の紫外線が主として発生される。多くのテルビウム付活剤の大きな欠点は、テルビウムの励起帯域の極大が254nmから比較的離れたところにある波長に見出されるということである。この場合には、励起エネルギーが先づ別の付活剤に吸収され、これによってこのエネルギーがテルビウムに移された場合にのみ効率的なけい光を得ることができる。この吸収と移行の間に云う迄もなく損失が生じ得る。

本発明は、テルビウムで付活され、実際の用途においてテルビウム内で直接に励起されることのできる新しいけい光材料より成るけい光スクリーンを得ることを目的とするものである。

が見出されている。けれども、テルビウムで付活すると、これ等の化合物は実際の用途に対して量子収量が小さ過ぎる。したがって、本発明のけい光珪酸塩ではイットリウムが用いられ、このイットリウムは、Gdおよび/またはLaにより最大で50モル%置換することができる。このような置換は珪酸塩の結晶構造に影響を与えず、けい光特性にも実質上影響がない。

$Y_2Si_2O_7N_2$  格子では、イットリウムは更に一部をCaおよびMで表わされる元素Mg, Sr およびBaで置換されることができ、一方更にSiは一部をAlで置換されることができ、CaおよびAlでの置換においてカスピダイン構造は維持される。M<sup>II</sup>元素での置換は、このM<sup>II</sup>の量が多過ぎると好ましくない二次相(secondary phase)が形成されるので、或る限られた範囲内だけで可能である。したがって、この珪酸塩では最大で25モル%のイットリウムがMで置換される( $z \leq 1.0$ )。Ca、M<sup>II</sup>および/またはAlでの置換においては、電荷補償(charge compensation)を得るために、Nの同じモル量を

本発明は、冒頭に記載した種類のけい光スクリーンにおいて、珪酸塩が構造式



$N_{2-x-z-y}$ に相当し、この場合M<sup>II</sup>は元素Mg, Sr およびBaの少なくとも1つを表わし、イットリウムは元素GdおよびLaの少なくとも1つで最大50モル%まで置換することができ、また

$$0 \leq x \leq 1.9$$

$$0 \leq z \leq 1.0$$

$$0 \leq y \leq 1.9$$

$$x+z+y \leq 1.9$$

$$0.05 \leq p \leq 1.5$$

であることを特徴とするものである。

格子 $Y_2Si_2O_7N_2$ をベースとする窒素含有珪酸塩は、テルビウムによる付活によって極めて効率的なけい光材料を形成することが見出された。

$Y_2Si_2O_7N_2$ はカスピダイン結晶構造を有し、それ自体は公知のものである。

カスピダイン構造を有する対応した化合物 $Gd_2Si_2O_7N_2$  および $La_2Si_2O_7N_2$ もまた得られること

0で置換せねばならない。化合物 $Y_2Si_2O_7N_2$ と酸素のみ含有する $Y_2Ca_2Si_2O_9$ および $Y_2Al_2O_9$ との間に窒素含有量が減少してゆく連続的な一連の化合物が可能であることが見出された。窒素含有珪酸塩と酸素のみを含む珪酸塩とは、テルビウムで付活されると異なる励起スペクトルを有することが見出された。大きな利点は、NとOの比を適当に選ぶことによって励起スペクトルの極大の位置を或る限度内で所定の用途に望まれる値に適合させることができるということである。

前述の一般構造式と本発明のけい光スクリーンのけい光珪酸塩に対する条件から、Y<sub>2</sub>の最大で1.9モルがCaで置換され( $x \leq 1.9$ )またSiの最大で1.9モルがAlで置換され( $y \leq 1.9$ )ることがわかる。Ca(および場合によってはM<sup>II</sup>)によるYの置換とAlによるSiの置換が同時に行われる場合には、これ等の置換全体がやはり最大で1.9になる( $x+z+y \leq 1.9$ )。実際に、けい光珪酸塩が最少量の窒素(珪酸塩のモル当りN0.1モル)を有することが重要である。テルビウムの含有量pは

少なくとも0.05である。というのはpの値がそれよりも少なければ励起放射線の吸収が小さ過ぎるため、得られる光束が余りに小さいからである。このテルビウム含有量は最大でも1.5である、というのは、それよりも大きな値では濃度消失(concentration quenching)のために、得られる光束が小さ過ぎるからである。

本発明のけい光スクリーンでは、構造式が $Y_{1-x}Ca_xTb_ySi_2O_7N_z$ でこの場合xは $0.5 \leq x \leq 1.5$ である珪酸塩を用いるのが好ましい。実際に、最も大きな光束は、特に254nmの放射線での励起に際し、M<sup>3+</sup>もAlも含まないカルシウム含有珪酸塩によって得られることがわかった。所定の範囲内でのCaの置換は次のような結果を生じる、すなわち、より高い量子収量が得られ、低圧水銀蒸気放電ランプ内に発生された放射線への励起スペクトルへの十分な適合が得られる。したがって、このけい光スクリーンの極めて有利な用途は低圧水銀蒸気放電ランプに見出される。

けい光珪酸塩は、成分元素の酸化物または温度

上昇によってこれ等酸化物を生じる化合物から形成された出発原料の混合物の高温での固相反応によって得ることができる。おもに窒素が $Si_3N_4$ として混合物に加えられ、この場合一般に過剰の窒素例えば10モル%の窒素が用いられる。固相反応(solid state reaction)を助成するために、僅かに余分の珪素例えば2~3モル%の珪素を使用してもよい。混合物は次いで弱い還元雰囲気中で1200℃~1700℃の温度で一回または数回加熱され、かくしてけい光珪酸塩が形成される。

以下に本発明のけい光スクリーンに適したけい光珪酸塩の実施例を図面、製法例および多数の測定結果を参照して更に詳しく説明する。

第1図は管状ガラス壁1を有する低圧水銀蒸気放電ランプの断面図を線図的に示す。このランプの両端には電極2および3が配設され、この電極の間に動作中放電が維持される。このランプには、少量の水銀と始動ガスとしての稀ガスが入れられる。壁1はけい光スクリーンの支持体を形成し、内面には、本発明のけい光珪酸塩より成るけい光

層4が設けられる。このけい光層4は、通常の方法例えばけい光珪酸塩を有するサスペンションによって壁1に施すことができる。

#### 例 1

混合物は

7.598gの $Y_2O_3$

0.662gの $Tb_2O_3$

0.426gの $SiO_2$

1.368gの $Si_3N_4$

よりつくられた。この混合物はモリブデンのるつば内で1350℃で1時間密閉炉で加熱され、この炉を経て容積で5%の水素を含む窒素流(6 l/min)が通された。冷却および微粉碎の後、得られた製品は同じ雰囲気内で再び1500℃で2時間加熱された。冷却および均質化の後、 $Y_{1.5}Tb_{0.5}Si_2O_7N_2$ の構造式のテルビウム付珪酸塩が得られた。X線回折分析の結果、この珪酸塩は(本発明のけい光珪酸塩の以下のすべての例と同様に)カスピダイン結晶構造を有することが明らかにされた。短波長の紫外線(主として254nm)で励起されると、

この珪酸塩は $Tb^{3+}$ の固有の緑色の線放射線(line emission)を示した。この珪酸塩は55%の量子収量を有し、一方254nm励起放射線の吸収は88%になった。

#### 例 2-7

前記の例1に記載されたと同様にして、異なる組成の多数のテルビウム付珪酸塩がつくられた。これ等珪酸塩の構造式と254nm放射線での励起による量子収量(%で示したQE)およびこの励起放射線の吸収(%で示したA)の測定結果とを次の表に示す。

| 例 | 構 造 式  | A  | QE |
|---|--|----|----|
| 1 | $Y_{1.5}Tb_{0.5}Si_2O_7N_2$ 1)               | 88 | 55 |
| 2 | $Y_{1.5}Tb_{0.5}Si_2O_7N_2$ 2)               | 91 | 64 |
| 3 | $Y_{1.5}Tb_{0.5}SiAlO_6N$                    | 92 | 48 |
| 4 | $Y_{1.5}Ca_{0.5}Tb_{0.5}Si_2O_7N_{1.6}$ 1)   | 85 | 62 |
| 5 | $Y_{1.5}CaTb_{0.5}Si_2O_6N$ 1)               | 80 | 72 |
| 6 | $Y_{1.5}Ca_{1.5}Tb_{0.5}Si_2O_{6.5}N_{0.75}$ | 79 | 77 |
| 7 | $Y_{1.5}Ca_{1.5}Tb_{0.5}Si_2O_{6.5}N_{0.5}$  | 80 | 74 |

1) 例 1. 4 および 5 と酸素だけを含む珪酸塩  
(本発明によるものではないが)  $Y_{1.4}Ca_{2.7}Tb_{0.2}Si_2O_{10}$  の励起スペクトルの極大は夫々 263, 259, 255 および 235nm において見出された。

2) この珪酸塩の放射線のスペクトルエネルギー分布 (254nm 励起における) を第 2 図に示す。この図では、nm で表わした波長は横軸に、任意の単位の相対放射線の強さ  $E$  は縦線にとってある。この珪酸塩は 55% の量子収量を有し、一方 254 nm 励起放射線の吸収は 88% になった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明のけい光スクリーンをそなえた低圧水銀蒸気放電ランプの断面図

第 2 図はテルビウム付珪酸塩の放射線のスペクトルエネルギー分布図である。

1 … 管状ガラス壁      2, 3 … 電極  
4 … けい光層

